

Principes de la thermodynamique

1. Premier principe

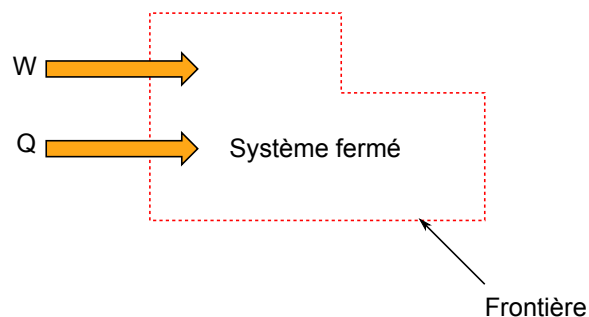
1.a. Énoncé

Les principes de la thermodynamique s'énoncent pour un *système fermé*, c'est-à-dire un ensemble de corps délimité par une *surface fermée*, qui constitue la frontière du système. Pour un système fermé, aucune matière ne doit traverser la frontière. La frontière est souvent constituée de parois réelles, comme les parois d'un récipient contenant un gaz, mais elle peut aussi être imaginaire.

Premier principe : il existe une fonction d'état extensive, l'énergie interne U , telle que pour toute transformation entre deux états d'équilibre

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p^{int} = W + Q \quad (1)$$

où E_c est l'énergie cinétique macroscopique du système, E_p^{int} l'énergie potentielle macroscopique interne au système, W le travail des forces extérieures et Q le transfert thermique de l'extérieur vers le système.



Par définition $\Delta U = U_2 - U_1$, où 1 et 2 désignent respectivement l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final.

E_c est l'énergie cinétique macroscopique du système, c'est-à-dire celle qui peut s'exprimer en fonction de la vitesse macroscopique des corps dans le référentiel considéré. E_p^{int} est l'énergie potentielle interne au système, c'est-à-dire celle relative aux forces conservatives internes qui impliquent des déplacements à l'échelle macroscopique. La variation d'énergie potentielle des forces extérieures conservatives est incluse dans le travail des forces extérieures, qui figure à droite dans l'expression du principe. $E = U + E_c + E_p^{int}$ est l'énergie totale du système (énergie interne plus énergie mécanique). Dans sa forme la plus générale, le premier principe affirme que la variation de l'énergie totale d'un système est égale au travail des forces extérieures plus le transfert thermique de l'extérieur vers le système. L'énergie potentielle des forces extérieures ne fait pas partie (par définition) de l'énergie totale du système.

L'énergie interne peut contenir différentes formes d'énergie, en fonction du problème traité :

- ▷ Énergie cinétique microscopique (agitation thermique).
- ▷ Énergie potentielle d'interaction entre les atomes ou molécules.

- ▷ Énergie des liaisons chimiques.
- ▷ Énergie électromagnétique.
- ▷ Énergie des électrons dans les atomes.

Le travail des forces extérieures peut être :

- ▷ Travail de forces mécaniques, exercées par une machine.
- ▷ Travail des forces de pression de fluides.
- ▷ Travail de forces électromagnétiques, de forces gravitationnelles.

Dans l'énoncé donné ci-dessus, l'énergie potentielle interne macroscopique ne fait pas partie de l'énergie interne. Elle est parfois considérée comme une composante de l'énergie interne bien qu'elle implique une échelle macroscopique.

Il faut remarquer que la distinction entre énergies macroscopique et microscopique n'a rien de fondamentale et repose sur la définition des échelles d'espaces du problème. Par exemple, des dispositifs mécaniques dont l'échelle est de l'ordre du micromètre (utilisés en nanotechnologie) seront considérés comme microscopiques ou macroscopiques selon l'échelle globale du problème.

Le transfert thermique est un échange d'énergie qui se déroule à l'échelle microscopique, le plus souvent à l'échelle de l'atome ou de la molécule. Par exemple l'échange thermique entre un gaz et la paroi du récipient se fait par les collisions des molécules sur la paroi.

L'énergie cinétique macroscopique est associée au mouvement du centre de masse du système. Elle est présente lorsque le fluide est en mouvement macroscopique. Lorsque le fluide est au repos, par exemple un gaz dans une bouteille, l'énergie cinétique macroscopique est nulle.

Lorsque certaines forces extérieures exerçant un travail sur le système sont conservatives, on peut introduire leur énergie potentielle et écrire le premier principe sous la forme :

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p^{int} + \Delta E_p^{ext} = W_{nc} + Q \quad (2)$$

où W_{nc} est le travail des forces extérieures non conservatives.

Lorsque les états d'équilibre initial et final sont infiniment proches, le premier principe est écrit sous sa forme élémentaire :

$$dU + dE_c + dE_p^{int} = \delta W + \delta Q \quad (3)$$

La notation dU se lit *différentielle de U*. Il s'agit de la différence de la fonction d'état U entre deux états d'équilibre infiniment proches. Cette notation n'a de sens que si l'écart entre les deux états d'équilibre tend vers zéro.

La notation δW se lit travail élémentaire (ou infinitésimal). Il ne s'agit pas d'une différentielle, car W n'est pas une fonction d'état, mais d'un un transfert d'énergie infiniment petit. De même, δQ est la quantité de chaleur élémentaire reçue par le système (ou transfert thermique élémentaire) mais pas une différentielle, car Q n'est pas une fonction d'état.

On retrouve l'expression du principe sous forme de différence finie en sommant entre l'état initial et l'état final :

$$\int_1^2 dU + \int_1^2 dE_c + \int_1^2 dE_p^{int} = \int_1^2 \delta W + \int_1^2 \delta Q \quad (4)$$

Il y a une différence très importante entre les termes de gauche, qui font intervenir des fonctions d'état, et les termes de droite, qui sont des échanges d'énergie.

Pour une fonction d'état, on a

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 \quad (5)$$

qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final et pas de la transformation entre ces deux états.

En revanche, la somme :

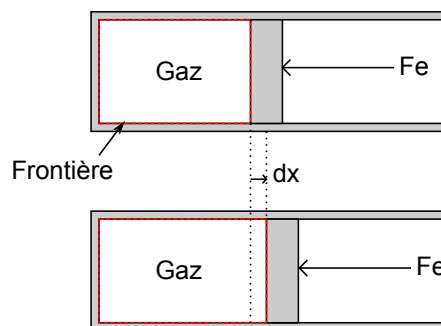
$$W = \int_1^2 \delta W \quad (6)$$

dépend de la transformation réalisée entre les deux états (de même pour le transfert thermique). La somme du travail et du transfert thermique ne dépend pas de la transformation, mais il y a plus ou moins de travail en fonction de la transformation. Par exemple, il est possible de passer de l'état 1 à l'état 2 par une transformation adiabatique ou par une transformation sans travail. C'est pour cette raison qu'il faut utiliser la notation δW et δQ pour les transferts, et surtout pas la notation d , qui est réservée aux différentielles des fonctions d'état. Pour résumer, il faut retenir que d signifie différence infiniment petite, alors que δ signifie quantité infiniment petite.

Sauf mention contraire, on considère par la suite que l'énergie mécanique du système est constante, ce qui permet d'écrire le premier principe sous la forme : $dU = \delta W + \delta Q$.

1.b. Travail des forces de pression

Le travail des forces de pression se fait lorsqu'une partie de la frontière du système est mobile. Considérons par exemple un gaz contenu dans un cylindre étanche, fermé par un piston mobile. Une force extérieure F_e est appliquée au piston. Si A est l'aire du piston, la pression extérieure est $P_e = F_e/A$. Cette force peut provenir d'un organe mécanique, ou bien du fluide qui se trouve à l'extérieur du cylindre, de pression P_e . On considère un déplacement élémentaire dx du piston, dans le sens de l'augmentation du volume.



Si l'on néglige la masse du piston, ou si l'on néglige son accélération, la force extérieure appliquée au piston se trouve entièrement transmise au système. Cette force s'applique sur la surface mobile, donc elle fournit un travail élémentaire :

$$\delta W = -F_e dx = -P_e A dx = -P_e dV \quad (7)$$

où dV est la variation de volume du système.

1.c. Transformation monobare

Considérons une transformation finie entre deux états d'équilibre pour lesquels la pression est égale à la pression extérieure.

Une transformation est dite *monobare* si la pression extérieure est constante, si le système peut recevoir du travail de l'extérieur (le volume n'est pas fixé) et si le système est à l'équilibre mécanique avec l'extérieur à l'état initial et à l'état final.

Le travail des forces de pression est alors :

$$W = - \int_1^2 P_e dV = -P_e \Delta V \quad (8)$$

Puisque le gaz est à l'équilibre avec l'extérieur à l'état initial et à l'état final, la pression du gaz pour ces deux états d'équilibre est :

$$P_1 = P_2 = P_e \quad (9)$$

Il faut remarquer que la pression P du gaz n'est généralement pas définie pendant la transformation, car le gaz est hors d'équilibre.

Le premier principe s'écrit (si l'énergie mécanique est constante) :

$$U_2 - U_1 = Q - P_e(V_2 - V_1) \quad (10)$$

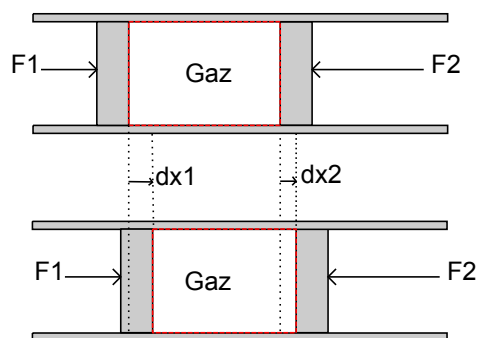
Considérons alors la fonction d'état enthalpie, définie par $H = U + PV$ et calculons sa variation pour cette transformation monobare :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q - P_e(V_2 - V_1) + P_2 V_2 - P_1 V_1 = Q \quad (11)$$

Le premier principe pour une transformation monobare s'écrit donc :

$$\Delta H = Q \quad (12)$$

Une autre situation plus complexe apparaît lorsque deux forces différentes sont appliquées par deux pistons :



Supposons que les pressions extérieures P_1 et P_2 soient constantes. Cette transformation n'est pas monobare puisque ces deux pressions sont en général différentes. Le travail élémentaire des forces de pression est :

$$\delta W = P_1 A dx_1 - P_2 A dx_2 \quad (13)$$

Dans ce cas, le travail n'est plus proportionnel à la variation de volume. Bien sûr, on ne peut plus dans ce cas supposer que le gaz se trouve à l'équilibre avec l'extérieur au début et à la fin de la transformation.

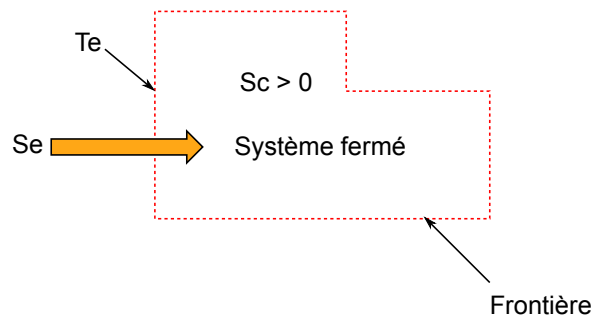
2. Second principe

2.a. Énoncé

Second principe : il existe une fonction d'état extensive, l'entropie S , telle que pour toute transformation entre deux états d'équilibre

$$\Delta S = S_c + S_e \quad (14)$$

où S_c est l'entropie créée à l'intérieur du système et S_e l'entropie échangée, transférée de l'extérieur vers l'intérieur.



Pour les transformations réelles, l'entropie créée (ou production d'entropie) est strictement positive. La création d'entropie se fait à l'intérieur de la surface délimitant le système.

Le signe de l'entropie reçue par échange est le même que celui du transfert thermique. Si le transfert thermique est nul (transformation adiabatique), il n'y a pas d'entropie échangée.

Sous forme élémentaire, le second principe s'écrit :

$$dS = \delta S_c + \delta S_e \quad (15)$$

La différentielle de l'entropie est dS . La quantité δS_c n'est pas une différentielle mais une création d'entropie élémentaire. Il est important de respecter ces notations, car l'entropie créée et l'entropie échangée dépendent de la transformation, alors que la variation d'entropie ne dépend que des états d'équilibre initial et final.

Lorsque la température du milieu extérieur à la frontière du système est connue, on peut exprimer l'entropie échangée :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_e} \quad (16)$$

T_e est la température extérieure sur la surface d'échange. Si celle-ci est constante pendant toute la transformation, on a :

$$S_e = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_e} = \frac{1}{T_e} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T_e} \quad (17)$$

2.b. Transformation monotherme

Une transformation est dite *monotherme* si la température extérieure est constante, si le système peut échanger sous forme thermique avec l'extérieur et si le système est à l'équilibre thermique avec l'extérieur au début et à la fin.

L'entropie échangée est alors :

$$S_e = \frac{Q}{T_e} \quad (18)$$

Il est fréquent qu'un système soit mis successivement en contact avec différentes sources de chaleur. Une source de chaleur, appelée aussi *thermostat*, est un corps dont la température reste uniforme et constante. L'entropie échangée s'écrit alors :

$$S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad (19)$$

Concrètement, une source de chaleur est un corps si grand qu'on peut négliger ses variations de température, ou bien un corps dont la température est maintenue constante par un système actif (un thermostat). Par exemple la chambre froide d'une machine frigorifique peut être assimilée à un thermostat.

2.c. Irréversibilité

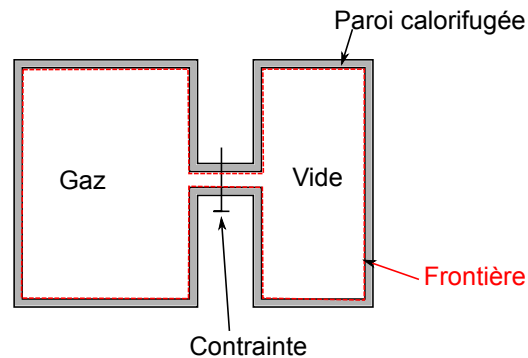
L'irréversibilité est une loi fondamentale des transformations. Voyons comment elle se déduit du second principe. On considère un état d'équilibre initial, dans lequel le système est maintenu par une *contrainte*. Lorsqu'on enlève la contrainte, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre. On se place dans le cas où le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur. Le second principe s'écrit alors :

$$S_2 - S_1 > 0 \quad (20)$$

Autrement dit, une transformation d'un système adiabatique obtenue par retrait d'une contrainte (appelée aussi transformation spontanée), conduit toujours à une augmentation de l'entropie. Cela signifie qu'on ne peut revenir à l'état initial par retrait d'une contrainte, car il faudrait pour cela réduire l'entropie. C'est ce qu'on appelle *l'irréversibilité*.

L'irréversibilité est quantifiée par l'entropie créée. Toutes les transformations réelles sont irréversibles. Cela est dû au fait que le système passe nécessairement par des états hors d'équilibre pendant la transformation. Cette irréversibilité est plus ou moins forte en fonction de la valeur de l'entropie créée. Plus le système est loin de l'équilibre pendant la transformation, plus l'entropie créée est importante.

Considérons comme exemple un récipient comportant deux compartiments initialement séparés par une vanne. Un des compartiments est rempli d'un gaz, l'autre est vide. On suppose que l'ensemble n'échange ni chaleur ni travail avec l'extérieur.



La frontière du système est définie sur la figure. Comme le volume du système ainsi défini est fixe, il n'y a pas de travail. Le premier principe s'écrit :

$$\Delta U = 0 \quad (21)$$

Le second principe s'écrit :

$$\Delta S > 0 \quad (22)$$

Dans l'état d'équilibre final, le gaz occupe tout le volume défini par la frontière, avec une pression et une température uniformes (mais il n'y a pas d'équilibre avec l'extérieur). On a supposé implicitement que le gaz n'échange pas de chaleur avec la paroi.

L'irréversibilité de cette transformation signifie que le gaz ne peut retourner dans son compartiment initial par retrait d'une contrainte. Autrement dit, il ne peut revenir spontanément à son état initial. Pour le faire revenir dans son état initial, il faut le comprimer avec un piston.

2.d. Transformation idéale réversible

Une transformation réversible est une transformation idéale dans laquelle le système est en permanence à l'équilibre avec l'extérieur. On peut à tout instant définir les variables d'état comme la température, la pression, l'énergie interne, l'entropie. Il n'y a pas d'entropie créée dans une transformation réversible.

Dans une transformation réversible, la pression est en permanence égale à celle de l'extérieur lorsque l'échange d'énergie par travail est permis. La température est en permanence égale à celle de l'extérieur lorsque l'échange thermique est permis.

Une transformation réversible est en toute rigueur irréalisable, car une transformation réelle nécessite au moins de petits déséquilibres entre le système et l'extérieur. Par exemple, pour obtenir un transfert thermique entre un corps et l'extérieur, il faut une différence de température entre les deux.

Les transformations réversibles sont des transformations théoriques surtout utiles pour les calculs. On a en effet pour une transformation réversible :

$$dS^{rev} = \frac{\delta Q}{T} \quad (23)$$

Cette expression fait intervenir la température du système, car elle est égale à la température de la frontière puisque le système est à l'équilibre avec l'extérieur.

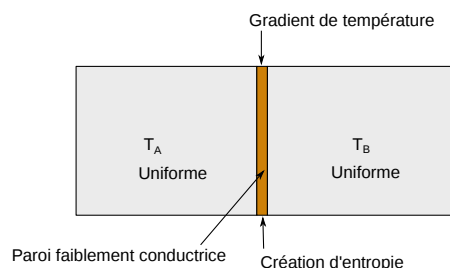
Dans certains cas, il est possible de s'approcher d'une transformation réversible en procédant de manière quasistatique (cela n'est pas possible dans l'exemple précédent). Par exemple, la compression d'un gaz par un piston peut être rendue presque réversible en poussant le piston très lentement. Une transformation réelle presque réversible a une création d'entropie très faible, que l'on peut à la limite considérer comme nulle. Ce type de transformation est souvent introduit dans la modélisation, pour faciliter les calculs.

Pour les besoins de la modélisation des machines, on est parfois amené à utiliser la notion de réversibilité interne, qui peut être pratiquement réalisée (dans certains cas) si la transformation est réalisée de manière quasistatique (très lentement).

Il y a réversibilité interne si on peut à tout instant définir les variables d'état, sans qu'il y ait nécessairement équilibre avec l'extérieur. Dans ce cas, il n'y a pas d'entropie créée à l'intérieur du système.

Les déséquilibres entre le système et l'extérieur se traduisent alors par une création d'entropie localisée à l'extérieur du système, souvent près de la frontière.

Considérons par exemple deux corps solides de températures initiales différentes qui sont mis en contact avec une paroi très peu conductrice de la chaleur. Comme le transfert thermique est très lent, on peut considérer (c'est une approximation) que les deux corps ont à tout instant une température bien définie et uniforme. Dans ce cas, chacun des corps vérifie la réversibilité interne. La création d'entropie est localisée dans la paroi. Globalement, le système formé des deux corps et de la paroi est en évolution irréversible.



3. Différentielles des fonctions d'état

Considérons un corps pur homogène (solide, liquide ou gazeux). Un tel corps est *divariant*, ce qui signifie que son état d'équilibre est entièrement défini par la donnée de deux variables d'état, par exemple la température et la pression. Ainsi l'énergie interne est une fonction de ces deux variables :

$$U(T, P) \quad (24)$$

Une autre paire de variables est utilisable. Pour l'énergie interne, on utilise plutôt :

$$U(S, V) \quad (25)$$

La différentielle d'une fonction de plusieurs variables s'exprime en fonction de la différentielle de chacune des variables de la manière suivante :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (26)$$

Une dérivée partielle se calcule comme une dérivée simple, en considérant les autres variables comme des constantes. Dans l'écriture de la dérivée partielle, il est d'usage de noter la variable constante en indice.

Écrivons le premier principe pour une transformation infinitésimale, l'état initial étant (S, V) , l'état final $(S + dS, V + dV)$

:

$$U(S + dS, V + dV) - U(S, V) = \delta W + \delta Q \quad (27)$$

Le premier terme est la différentielle dU . La différentielle ne dépend que des états initial et final, pas de la transformation suivie entre ces deux états. On peut donc l'évaluer en utilisant une transformation réversible :

$$dU = \delta W^{rev} + \delta Q^{rev} = -PdV + TdS \quad (28)$$

Cela est vrai car, pour une transformation réversible, la pression du corps est égale à la pression extérieure, de même pour sa température. On arrive ainsi au résultat suivant :

$$dU = TdS - PdV \quad (29)$$

Cette expression de la différentielle de U est une relation générale entre les variables d'état d'un corps pur homogène, valable quelque soit la transformation, qu'elle soit réversible ou pas, bien que nous ayons utilisé le cas particulier d'une transformation réversible pour l'établir. On voit ainsi que la température est la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à l'entropie, à volume constant. En sommant de l'état initial à l'état final :

$$\Delta U = \int_1^2 TdS - \int_1^2 PdV \quad (30)$$

Si la température est constante pendant la transformation (transformation isotherme), on peut écrire :

$$\Delta U = T_e \Delta S - \int_1^2 PdV \quad (31)$$

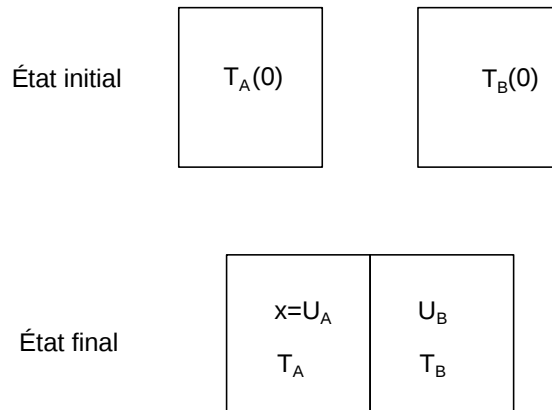
4. Potentiels thermodynamiques

4.a. Système isolé

Considérons un système isolé initialement à l'équilibre, auquel on enlève une contrainte pour le faire évoluer. L'objectif est de trouver l'état d'équilibre qu'il atteint à la fin de la transformation. On connaît seulement les conditions de la transformation, mais pas l'état d'équilibre final. On suppose de plus qu'une seule variable de l'état final est inconnue, que l'on notera X . Il s'agit donc d'un problème à un degré de liberté. La variable X peut être la température, la pression, l'avancement d'une réaction chimique, ou toute autre variable dont la valeur finale ne peut se déduire directement des conditions de la transformation.

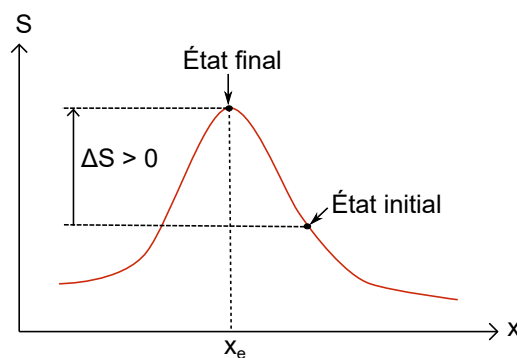
Pour chaque valeur x *a priori* possible pour cette variable X , on peut définir l'entropie $S(x)$ du système. On obtient ainsi une fonction d'une variable x .

Considérons comme exemple deux corps solides A et B initialement à deux températures différentes, que l'on met en contact pour déclencher la transformation. On suppose par ailleurs qu'il n'y a aucun échange d'énergie avec l'extérieur. La contrainte est ici l'espace initial entre les deux corps, que l'on enlève pour permettre les échanges thermiques.



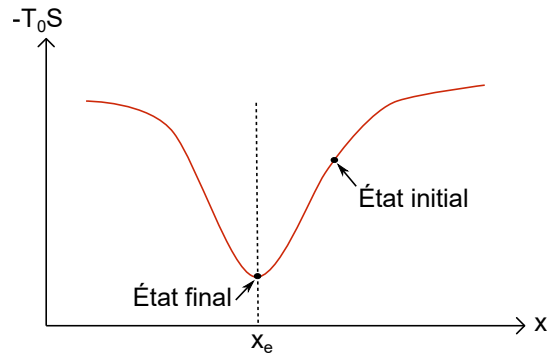
Soient $T_A(0)$ et $T_B(0)$ les deux températures initiales. Comme variable, on peut prendre l'énergie interne $X = U_A$ du premier corps. x est alors une valeur quelconque prise par l'énergie interne à l'état d'équilibre final. Le premier principe permet d'écrire $U_B = U - x$, où U est l'énergie interne de l'ensemble, qui est une constante. Les températures de l'état d'équilibre final sont T_A et T_B . On ne sait pas *a priori* si ces températures sont égales ou pas à l'équilibre (cela ne se déduit pas du premier principe).

Considérons alors la courbe représentant l'entropie en fonction de x . D'après le second principe, l'entropie d'un système en évolution adiabatique ne peut qu'augmenter. L'état final a donc une entropie supérieure à l'état initial. L'énoncé moderne du second principe, issu des résultats de la physique statistique, affirme que l'état final est en fait celui qui rend la fonction $S(x)$ maximale.



L'état initial n'est pas un état d'équilibre lorsque la contrainte est enlevée. Le seul état d'équilibre correspond au maximum de l'entropie.

Par analogie avec l'énergie potentielle en mécanique, on peut construire une énergie qui prend une valeur minimale à l'équilibre. Il suffit pour cela de changer le signe de l'entropie et de la multiplier par une température arbitraire T_0 .



Une fonction dont le minimum donne l'état d'équilibre est appelée *potentiel thermodynamique*, par analogie avec l'énergie potentielle en mécanique. Pour un système isolé, $-T_0S$ constitue un potentiel thermodynamique.

Pour revenir à l'exemple, on écrit l'entropie du système isolé formé des deux corps en utilisant les fonctions entropie à l'équilibre $S_A(U_A)$ et $S_B(U_B)$ (les autres variables constantes sont omises) :

$$S(x) = S_A(x) + S_B(U - x) \quad (32)$$

Le minimum correspond souvent (mais pas toujours) à un point stationnaire, que l'on obtient en annulant la dérivée :

$$\frac{dS}{dx} = \frac{dS_A}{dU_A} - \frac{dS_B}{dU_B} = 0 \quad (33)$$

La dérivée de l'entropie par rapport à l'énergie interne étant l'inverse de la température, on obtient :

$$\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} = 0 \quad (34)$$

ce qui montre que les températures sont égales à l'équilibre. On voit ainsi que l'égalité des températures se déduit du second principe.

4.b. Système monobare et monotherme

On considère un système en évolution monobare, c'est-à-dire en contact mécanique (via une paroi mobile) avec un milieu extérieur de pression constante P_e qui lui fournit un travail (réservoir de volume) :

$$W = -P_e \Delta V \quad (35)$$

Il y a de plus équilibre mécanique avec l'extérieur au début et à la fin de la transformation. Le même système est aussi en évolution monotherme, c'est-à-dire en contact avec une source de chaleur (thermostat) qui lui fournit

$$Q = T_e S_e \quad (36)$$

Il est en équilibre thermique avec la source au début et à la fin de la transformation. Le système est en général loin de l'équilibre pendant la transformation, ce qui empêche de définir la pression et la température. Si néanmoins la transformation est réalisée de manière assez lente pour qu'il y ait en permanence un quasi-équilibre avec l'extérieur, alors la transformation est isobare et isotherme.

Ce type de transformation a peu d'intérêt pour un corps pur monophasé, puisque l'état final est alors identique à l'état initial. Il s'applique en revanche aux systèmes comportants plusieurs états physiques, plusieurs corps, et en particulier aux systèmes soumis à des réactions chimiques.

Le premier principe s'écrit :

$$\Delta U = W' - P_e \Delta V + T_e S_e \quad (37)$$

où W' est la somme des travaux autres que le travail des forces de pressions appliquées par le milieu extérieur.

Le second principe s'écrit :

$$\Delta S = S_c + S_e \quad (38)$$

On définit alors une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie libre G , par :

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (39)$$

Écrivons la variation de l'enthalpie libre entre le début et la fin de la transformation :

$$G_2 - G_1 = \Delta U + P_e(V_2 - V_1) - T_e(S_2 - S_1) \quad (40)$$

Dans cette relation, on a utilisé le fait que la pression et la température sont égales à celles du milieu extérieur au début et à la fin. On en déduit :

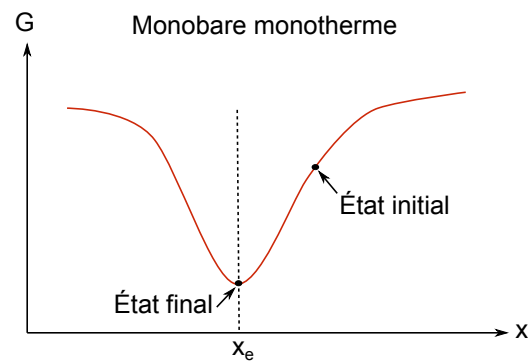
$$\Delta G = W' - T_e S_c \quad (41)$$

On se place à présent dans le cas $W' = 0$, ce qui conduit à une nouvelle expression pour le second principe, appliquée à une transformation monobare monotherme :

$$\Delta G < 0 \quad (42)$$

Au cours d'une transformation monobare et monotherme, et si le seul travail est celui des forces de pression, l'enthalpie libre est décroissante.

Soit $G(x)$ l'enthalpie libre en fonction de la valeur de la variables X à l'équilibre. La fonction $G(x)$ constitue un potentiel thermodynamique pour ce type de transformation.



Pour une transformation monobare et monotherme, l'état d'équilibre final correspond à un minimum de l'enthalpie libre, exprimée en fonction des valeurs possible de la variable inconnue. Ce théorème important sera utilisé en thermodynamique chimique pour prévoir l'état d'équilibre d'une réaction chimique.

Lorsque le système est loin de l'équilibre pendant la transformation, les seules valeurs de X prises en réalité par le système sont les valeurs initiale et finale, car X n'est pas définie pendant une transformation irréversible.